

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-237363

(43)Date of publication of application : 03.10.1988

(51)Int.Cl.

H01M 8/22

H01M 8/02

H01M 8/04

(21)Application number : 62-070706

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.03.1987

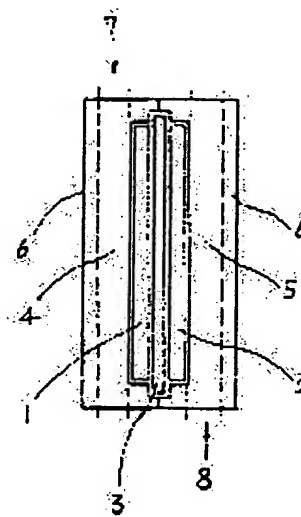
(72)Inventor : KUMAGAI TERUO
KAMO YUICHI
TAKAHASHI SANKICHI
EBARA KATSUYA

(54) METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the cell weight by using vapor phase water and methanol as the fuel for power generation.

CONSTITUTION: Methanol and water in the vapor phase state are fed to a fuel electrode. The short circuit due to the liquid junction is thereby eliminated, and the cell voltage is increased. The number of laminated unit cells can be decreased accordingly, thus a methanol fuel cell with the reduced cell weight can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-237363

⑤ Int.Cl.⁴H 01 M 8/22
8/02
8/04

識別記号

庁内整理番号

Z-7623-5H
M-7623-5H
J-7623-5H

④ 公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 メタノール燃料電池

⑯ 特 願 昭62-70706

⑰ 出 願 昭62(1987)3月25日

⑱ 発 明 者 熊 谷 輝 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内⑲ 発 明 者 加 茂 友 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内⑲ 発 明 者 高 橋 燦 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内⑲ 発 明 者 江 原 勝 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰 之 外1名

明 細 書

メタノール燃料電池。

1. 発明の名称

メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. 電解質を介して酸化剤極と燃料極が対向配置されてなる単位電池からなり、発電用燃料が燃料極へ供給され、酸化済ガスが酸化剤極へ供給されてなるメタノール燃料電池において、前記発電用燃料は、気相の水およびメタノールであることを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 前記酸化剤極及び燃料極が、導電性炭素担体及び1種類以上の白金属元素を含有してなる触媒とポリテトラフルオロエチレンとの混合物からなる触媒層と導電性炭素基板とから構成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のメタノール燃料電池。

3. 前記電解質がイオン交換膜および/または炭化ケイ素及びリン酸ジルコニウムの微細粒子マトリックスからなり、電解液を含有しているこ

4. 前記電解液が硫酸水溶液および/または高分子スルホン酸を含有する水溶液からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のメタノール燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、メタノールを直接燃料とする酸性電解質型メタノール燃料電池に関する。

〔従来の技術〕

メタノールを燃料とする燃料電池は、燃料の取扱い性が容易であり電池の小型化が可能である等から、家庭用の小型電源から数十KW程度までの可搬電源などの用途においての実用化が期待されている。

この燃料電池は、白金属元素を含有する触媒を使用した多孔質電極を酸化剤極及び燃料極とし、この間に酸性電解液を含有する電解質をはさんでなる単位電池を複数個積層して用いられ、酸化剤

燃料極には燃料を供給して用いられる発電装置である。

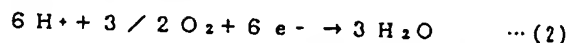
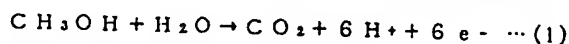
この電源システムとしては、大別して2種類の方式の電池が開発されている。

その一つの方式に例えば1981年に開催された国際燃料電池セミナー(National Fuel Cell Seminar)で報告されているように、250～450℃の改質器でメタノールを改質し水素を含むガスを製造し、このガスをリン酸を電解液とする電池(作動温度約200℃)の燃料極に供給して発電するものがある。この方式は先に述べた方式に比べ高温作動型であり、かつ複雑である等から、数KW～数十KW用として研究開発がされている。また、システムの複雑化を低減するものとして、電池本体内の燃料極にメタノールの改質活性を賦与し、電池前段の改質器を省く新しい提案(特開昭60-224166号)も考えられている。しかし、このようなメタノールの改質工程を必要とする電源は200℃以上の温度が必要であり、システムの及び操作性等から高出力の電池にかぎられる。

例えばイオン交換膜(硫酸水溶液電解液を含有)を用いた電池の基本構成である単位電池は、次のとおりである。中央に酸型に置換された陽イオン交換膜を介して、酸化剤極と燃料極が位置し、これらと酸化剤極及び燃料の給排機能を備えるとともに集電もかねそなえるセパレータ(例えば、膨張黒鉛のプレス成形品)で構成される。酸化剤極室には空気(あるいは酸素)が供給され、燃料極室にはアノライト(メタノール+硫酸水溶液)が供給される。

イオン交換膜は、水素イオンを輸送するとともにメタノールが酸化剤極へ拡散して直接燃焼するのを防止する機能をもっている。

メタノールを直接燃料とし、酸性電解質を用いた燃料電池の反応は、燃料極反応(1)、酸化剤極反応(2)からなり、従つて燃料極に供給されるの



は、メタノールと水であり発電により炭酸ガスが生成される。この炭酸ガスを電池外に排出するた

また、メタノールの改質反応以外に、副反応も平衡的に進み、触媒の被毒成分である一酸化炭素の成生が避けられず、電池前段にシフトコンバータが必要になるとともに、不均化反応($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$)によりカーボンの析出による閉塞等を考慮しなければならず、システムがさらに複雑化する。そこで、他の方式であるメタノールを直接燃料極に供給するメタノール燃料電池が選択されている。

この電池は、メタノールを直接液体のままで電池の燃料極に供給し、室温から約60℃程度の低い温度で、硫酸を電解液とし、空気と電気化学的に反応させて発電するものである。これは、低い温度で作動し、効率が高く、特に装置を小型化することで取扱いに便利な移動可搬型電源、特に数KW以下用として注目されている。

一般に電極は、触媒粉末と結着剤及び黏水剤であるポリテトラフルオロエチレンの混合物を触媒層として、カーボン紙のような基板上に塗布し、焼成して作製される。このような電極と電解質に

め、電解質は酸型のものが用いられ、特にイオン導電性の高い硫酸やスルホン酸の水溶液が用いられる。

イオン導電抵抗の最も小さい硫酸水溶液を電解質とした場合についてみると、燃料がメタノール水溶液があるのでメタノールが直接酸化剤極で酸化される。故に電池性能が低下し、また、燃料と電解質が平衡状態においては混合してしまうため積層電池では各単位電池が電解液で短絡してしまう等の技術的課題があった。

そこで、燃料の直接酸化を防止するために、電解質として液移動の抵抗体として高分子スルホン酸を含むイオン交換膜を用いる提案(特開昭54-154048)があり、メタノール燃料電池の重要な要素材料となつている。

また、液短絡の防止法としては、硫酸にかわる電解質として高分子スルホン酸とイオン交換膜を用いた電池(特開昭60-62064)、あるいは、積層数の最適化や燃料液供給構造の改良(特開昭60-220570)等の提案がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、このイオン交換膜の温度とメタノールがイオン交換膜を透過する透過量の関係は、温度が高くなる程メタノール透過量が増大する。このため、電池性能及びメタノール利用効率の関係から、約60℃以下での作動温度が望ましい。これによつて、燃料極の反応速度が小さく、出力密度が小さくなる(20~24 mW/cm²)。

ここで、反応温度と酸化剤極、燃料極の単極性能及び単位電池の性能の関係を示す。酸化剤極は反応温度による電位の変化が小さい。燃料極は、温度の依存性が大きく、これは温度が高い程、反応速度が大きいことになる。

酸化剤極-電解質(イオン交換膜)-燃料極からなる単位電池の温度と電圧の関係を、さらに単極の電位差の関係を示す。単位電池電圧は室温から約60℃において、単極の電位差とほぼ同じであるが、さらに高温になると逆に電池電圧は低下してしまう。これは、高温になるとイオン交換膜の液移動の抵抗体としての機能が低下し、透過す

池の出力密度が小さいため多くの積層数が必要であること等により、軽量化の要請に反し出力重量が大きくなる。

上記問題点を解決するために、本発明は、メタノールの短絡がない結果、電池電圧が高くなり、したがって、単位電池の積層数が少なくできるため電池重量を軽くできるメタノール燃料電池を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するために本発明は、電解質を介して酸化剤極と燃料極が対向配置されてなる単位電池からなり、発電用燃料が燃料極へ供給され、酸化剤ガスが酸化剤極へ供給されてなるメタノール燃料電池において、前記発電用燃料は、気相の水およびメタノールであることを特徴とするメタノール燃料電池である。

〔作用〕

(1) 電解質がメタノール及び水からなるガスの移動抵抗体となり、反応温度を60℃以上にすることができ、燃料極の反応速度を大きくできる。

るメタノールが多くなり、メタノールが酸化剤極で直接酸化されることによる弊害と考えられる。この結果、電池を実用化する上で重要な特性である電池性能の長期安定性が劣化するという問題がある。なお、電解質として高分子スルホン酸の使用は、イオン導電抵抗による電池圧力の低下を避けることができない。

また、電池の構成部材の耐久性を考えてみると

(1)供給燃料に電解液を含む液体燃料電池(2)セパレータ、電極等導電性の炭素材料から構成、の様な場合は、積層電池を構成する各単位電池間の液絡部に短絡回路が形成され、例えば単位電池の両端部のセパレータがカーボンと水との反応により電蝕し損傷してしまう。

さらに、液体を燃料とする場合、反応に必要なメタノールと水以上に液体(電解液も含む)を循環供給する必要がある、またメタノールの濃度の高い燃料を用いると、イオン交換膜を透過するメタノールの影響もあり希薄な燃料としなければならないほか、出力重量が大きいことにより単位電

それにともなつて単位電池の出力密度を大きくできる。例えば、75℃の温度では、60℃の温度に比べ20~30%出力密度を高くできる。

(2) 各単位電池間に液絡部が無く、短絡回路が形成され^{ない}故、電蝕が防止できる。

(3) 循環する液体及び補機が無く、軽量化される。

〔実施例〕

次に本発明の実施例について説明する。

以下に、実施例により、さらに本発明を詳しく示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例-1

本実施例では、メタノールを直接燃料とする燃料電池に使用する電極を作製し、その電極の単極特性を測定した。

(1) 酸化剤極

炭素担体(ファーンエスブラック キャボット社)に白金を20wt%担持した触媒粉末を0.77gとり、水を加えて混練後、ポリフロンデイスパージョン(D-1:ダイキン社)液をポリテトラフル

オロエチレンとして50wt%になるように添加し、次にカーボンペーパー(E-715: 貝羽化学社) 100×128に塗布し、風乾後、空気極中で300℃、30分間焼成し酸化剤極Aとした。

この酸化剤極Aの単極性能を評価した。測定は25℃、60℃及び80℃の1.5mol/l 硫酸電解液中で、空気を供給し60mA/cm²の電流密度での電位を求めた。その結果は、それぞれ0.79 VvsNHE、0.80 VvsNHE及び0.81 VvsNHEであつた。この結果を第2図9に示す。

(2) 燃料極

炭素担体(ファーンズブラック: キヤボット社)に白金とルテニウムとして50wt%担持した触媒を6.7gとり、水を加えて混練する。次に、PTFEとして2.8gになるようにポリフロンデイスパージョンを加えて混合しこれを250×300mmのカーボンペーパーに塗布し、乾燥後285℃で30分間焼成しこれを燃料極Bとした。

この燃料極Bの単極性能を評価した。測定は、燃料極Bの触媒層に4.5mol/l 硫酸電解液を

20mg/cm²相当含浸後、触媒層を1.5mol/l 硫酸電解液に浸漬する。次に基板(カーボンペーパー)側にメタノール: 水=1:1の水溶液を60℃で3Gフィルターで窒素を1l/minでバブリングし気体の(メタノール+水)燃料を供給する。この単極セルの温度を40℃、60℃及び80℃とし、それぞれについて60mA/cm²での燃料極電位を求めた。その結果は、40℃が0.44 VvsNHE、60℃が0.38 VvsNHE及び80℃が0.32 VvsNHEであつた。

比較例-1

燃料極Bを用い、アノライト(1.0mol/l メタノール-1.5mol/l 硫酸水溶液)中で、温度を17℃~80℃と変化させ、60mA/cm²で電位を求めた。

その結果を、第2図の10に示す。

実施例-2

100×128mmの酸化剤極Aと燃料極Bを用いて両極間に1.5mol/l 硫酸を含有したイオン交換膜(CMV=旭硝子)を介在させ、第1図に

示した単位電池を構成した。この単位電池をIとする。第1図において、中央に酸型に置換された陽イオン交換膜3を介して、酸化剤極1と燃料極2が位置し、これらと酸化剤極及び燃料の供排機能を備えるとともに集電もかねそなえるセパレータ6(例えば、膨張黒鉛のプレス成形品)で構成される。酸化剤極室4には空気7(あるいは酸素)が供給される。

電池に用いる電極としては、酸化剤極触媒は白金を炭素担体に担持したものを、燃料極触媒は白金だけでは反応速度が遅く、助触媒効果の高いルテニウム、スズ、レニウム、イリジウム等の貴金属や半導体元素を含有するものがよい。この単位電池に(メタノール: 水=1:1)水溶液を60℃に保ち3Gフィルターで窒素(1l/min)をバブリングし、酸化剤として空気を1l/minで供給し、単位電池の運転温度を40~75℃と変化した場合の電流密度60mA/cm²での単位電池の性能を求めた。その結果を第3図に示す。

メタノールと水の気相化する方法としては、燃

料気化室を設けるのが簡単であり、その1例としては、例えばメタノール: 水=1:1の混合水溶液に窒素および/あるいは電池で生成する炭酸ガス(CO₂)をボールフィルター等によりバブリングしてメタノールを気相の燃料とする。電池の排出ガスを循環して使用することにより、燃料の利用率を上げることができ(メタノール+水)水溶液の温度も上げることにもなり、さらに燃料の気化が容易になる。

比較例-2

燃料極へアノライトを200ml/minで循環供給し、運転温度を30~75℃とする以外は、実施例-2と同様に単位電池Iの性能を求めた。その結果を、第4図の11に示す。第4図において、12は単極電位差を示したものである。

実施例-3

電解質として炭化ケイ素及びリン酸ジルコニウムからなる粉末状(平均粒子径3μm)のマトリックスと3mol/l 硫酸電解液を混合して調製したペースト状のものを用いる以外は、実施例-2

と同様に単位電池を構成した。これを単位電池Ⅱとする。

この単位電池を用い、運転温度を40℃、60℃、及び75℃と変化させて実施例-2と同様に単位電池Ⅱの性能を測定した。その結果、60 mA/cm²における電池電圧は、40℃が0.30V、60℃が0.39V及び75℃が0.45Vであった。

実施例-4

単位電池Ⅰを用い、実施例-2と同様に燃料及び酸化剤を供給し、運転温度60℃±5℃、電流密度60 mA/cm²で連続運転しその特性を測定した。

その結果を第5図の13に示す。この実験では、燃料である気相の(メタノール+水)を一部循環使用した。

比較例-3

単位電池Ⅰを用いて、比較例-2と同様にアノライト(1.5 mol/lメタノール-1.5 mol/l硫酸水溶液)及び酸化剤を供給し、運転温度60

℃状態を模擬して、アノライトを燃料極室に保管しその時の電池重量を測定した。その結果13.88 kgであった。

実施例-8

第7図に示すようにメタノールを直接燃料とする気相メタノール燃料電池を運転した。

次層電池(A)18を使用し、燃料気化器19は60℃に保ち窒素でバブリングする構造となっている。これによつて気相のメタノールと水を燃料極へ供給できる。気化器19には、メタノール濃度センサ23と液面レベルセンサ24を備えて、気化器19内のメタノールと水が1:1になるようにフィードバック制御を行う制御装置22が接続されている。メタノールタンク20及び水タンク21からブロー25を通してメタノール及び水が補給される。電流密度60 mA/cm²で100時間の連続運転をした。電池の温度が55~60℃になるように供給する窒素量を手動で調整するとともに、供給した(メタノール+水)の気体は循

て±2℃で電流密度60 mA/cm²で連続運転した。その結果を第5図の14に示す。

実施例-5

単位電池Ⅰ及びⅡを用いて、運転温度75℃で実施例-4と同様の実験をした。その結果を第6図の15及び16に示す。

比較例-4

単位電池Ⅰを用いて、運転温度75℃で比較例-3と同様の実験をした。その結果を第6図の17に示す。

実施例-6

実施例-2の単位電池Ⅰを33セル積層して積層電池(A)を構成した。

この電池(A)の重量は12.5 kgであった。

実施例-7

実施例-3の単位電池Ⅱを30セル積層して積層電池(B)を構成した。

この電池(B)の重量は11.25 kgであった。

比較例-5

実施例-6の積層電池(A)にアノライトを循

その結果を、運転時間と出力電力の関係として第8図の27に示す。

比較例-6

第9図に示す従来の液体メタノール燃料電池を運転した。本例では、積層電池(A)18を使用し、燃料タンク28には1 mol/lメタノール+1.5 mol/l硫酸のアノライト溶液を入れ、これを積層電池18へ循環供給した。また、燃料タンク27にはメタノール濃度センサ23と液面レベルセンサ24を備えて、燃料タンク内のメタノール濃度が0.8~1.2 mol/l、アノライト液面レベルが±5%になるように制御装置22で制御し、メタノールタンク20及び水タンク21より供給する。空気は35 l/minで酸化剤極に供給した。60 mA/cm²で100時間連続運転した結果を第8図の30に示す。

実施例-9

積層電池(B)を使用し、電池の運転温度を70~75℃とする以外は、実施例-8と同様に

実施例-10

実施例-8及び実施例9で使用了した積層電池を解体しセパレータの外観観察及び重量を測定したが、初期と変化がなかった。

比較例-7

比較例-6で使用了した積層電池を解体し実施例-10と同様に観察及び重量を測定した。その結果電池の両端に近いセパレータのアノライト入口部とアノライト出口部に電蝕による損傷が観察された。また、セパレータ全体の重量は、初期に比べ2.5%減少していた。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明にかかるメタノール燃料電池によれば、メタノール及び水を気相状態で燃料極に供給しているので、液絡による短絡回路の形成がなく、電池電圧を高くでき、かつ電池構成材料の電蝕を防止できる。しかも、液絡がない結果、電池温度を適性な高い温度にすることができ、電池電圧を一層高くできる。その結果、長期間電池出力が安定し、かつ出力密度が大きく

なる。

また、本発明にかかるメタノール燃料電池は軽量かつ小型なものとなり、可搬型電源としての有用性が一層向上する。

さらに、液（アノライト）の循環が不要となり、液ポンプの耐久性や電池の液シールの不良の問題も解消できる。

なお、将来の製品化においては、(1) ヒートバランス、電解液バランス及び燃料バランスの自動制御さらには、高性能な固体電解質ができればさらに有効である。

4. 図面の簡単な説明

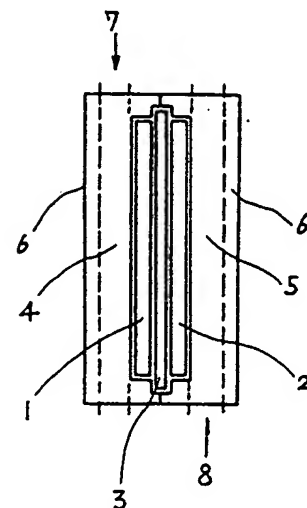
第1図は本発明にかかるメタノール燃料電池の一実施例における単位電池構成図、第2図は単極の温度-電位を示すグラフ、第3図及び第4図は単位電池の温度-電圧を示すグラフ、第5図及び第6図は単位電池の性能の経時変化を示すグラフ、第7図は、本発明にかかるメタノール燃料電池の一実施例構成図、第8図は、メタノールを直接燃料とする燃料電池の連続運転の結果を示すグラフ、

第9図は、アノライトを燃料極へ供給してなる従来のメタノール燃料電池の構成図である。

1…酸化剤極、2…燃料極、3…電解質（イオン交換膜）、4…酸化剤極室、5…燃料極室、6…セパレータ、7…空気（酸素）、8…アノライト、9、10…単極電位、11、13、14、15、16、17…単位電池電圧、12…単極電位差、18…積層電池、19…燃料気化器、20…メタノールタンク、21…水タンク、22…制御部、23…メタノール濃度センサ、24…液面レベルセンサ、25…ブロー、26…窒素、27、30、31…電池出力、29…液ポンプ。

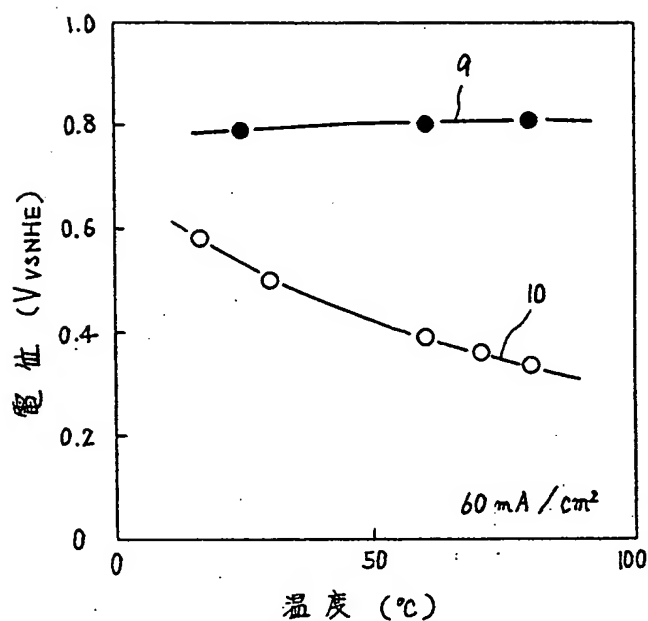
代理人 井理士 鶴沼辰之

第1図



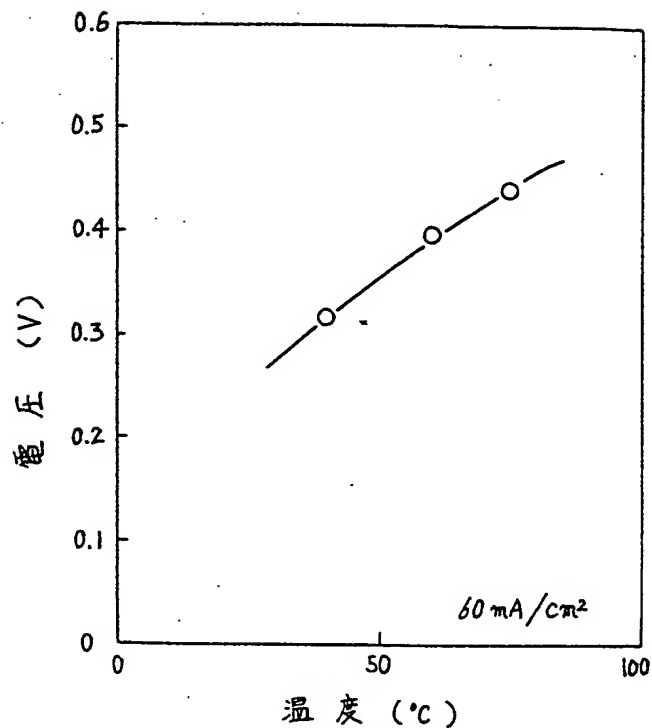
1…酸化剤極	5…燃料極室
2…燃料極	6…セパレータ
3…イオン交換膜	7…酸化剤
4…酸化剤極室	8…アノライト

第 2 図

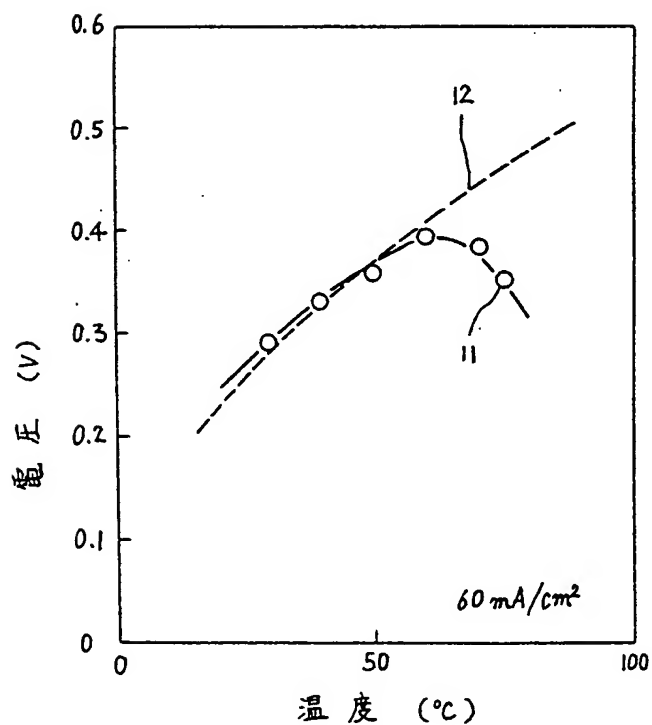


9 ... 酸化剤極電位
10 ... 燃料極電位

第 3 図

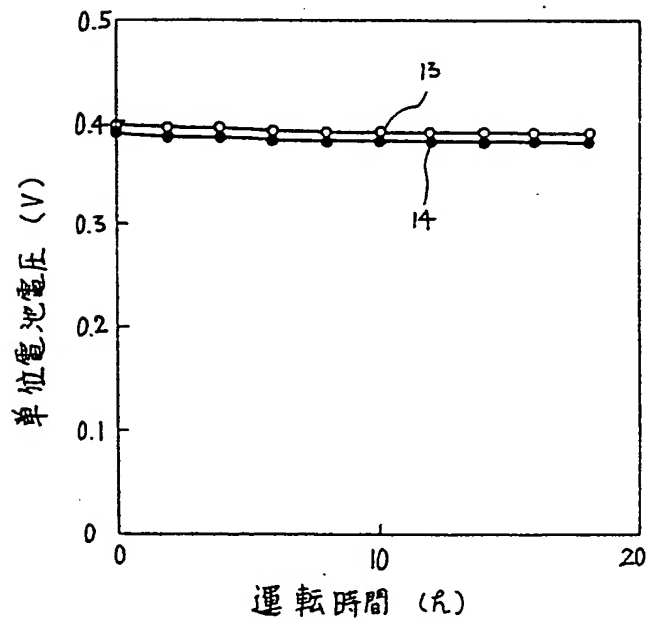


第 4 図

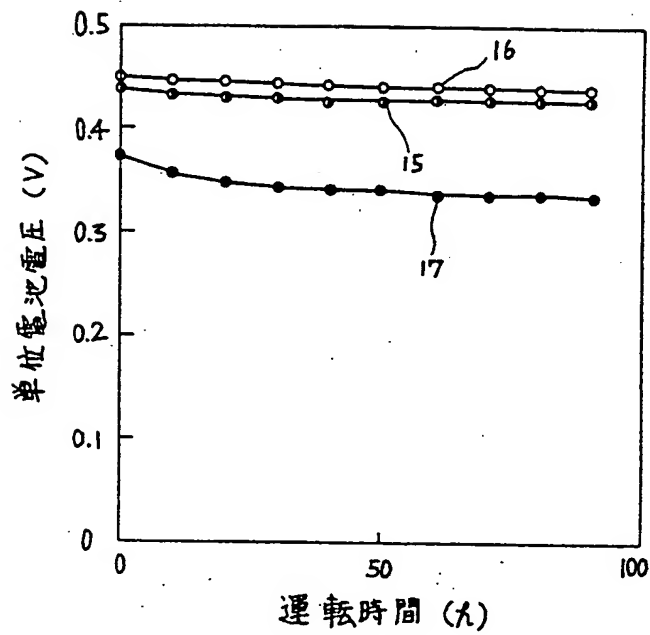


11 ... 燃料極電位

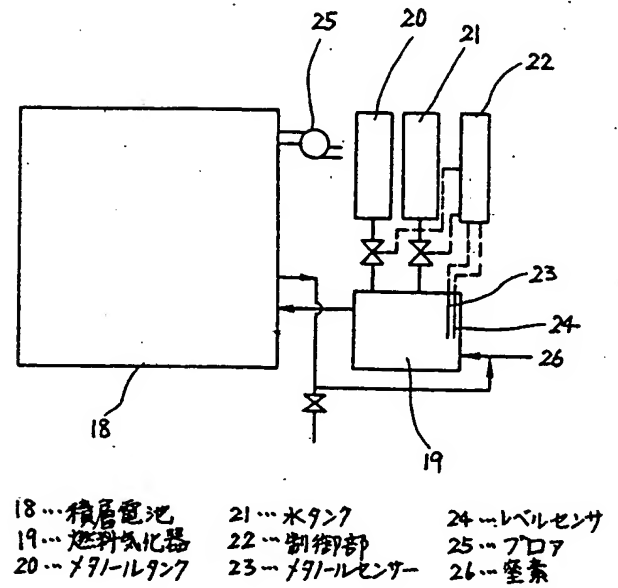
第 5 図



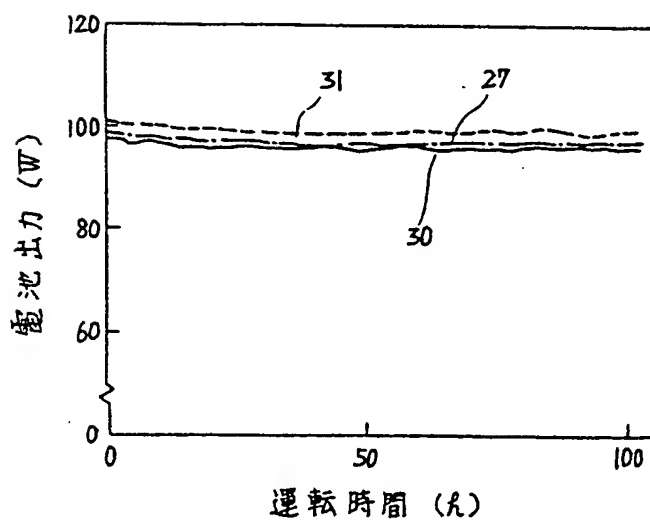
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

